

Chemistry and Chemical Engineering

Volume 2018 | Number 2

Article 12

October 2018

Development of colmatizing compositions based on rice husks to prevent the absorption of washing solutions

Anvar Abdirashidovich Raupov

The science center "Combating complications in the process of drilling wells", raupov.a@gov.uz

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

Raupov, Anvar Abdirashidovich (2018) "Development of colmatizing compositions based on rice husks to prevent the absorption of washing solutions," *Chemistry and Chemical Engineering*: Vol. 2018 : No. 2 , Article 12.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2018/iss2/12>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemistry and Chemical Engineering by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

DEVELOPMENT OF COLMATIZING COMPOSITIONS BASED ON RICE HUSKS TO PREVENT THE ABSORPTION OF WASHING SOLUTIONS

Anvar Abdirashidovich RAUPOV (raupov.a@gov.uz)

The science center "Combating complications in the process of drilling wells", Uzbekistan

Hydrolysis of rice husk for the purpose of extraction of biopolymers is used to influence the technological and rheological properties of drilling fluids. The dependence of the yield of biopolymers on the type and concentration of the extractant was established.

Keywords: plugging properties, yield of biopolymers, estrogen concentrations, protection of cement from aggressive fluids.

РАЗРАБОТКА КОЛЬМАТИРУЮЩИХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ДЛЯ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОМЫВочНЫХ РАСТВОРОВ

Anvar Abdiraшиdovich RAUPOV, (raupov.a@gov.uz)

Научный Центр "Борьба с осложнениями в процессе бурения скважин", Узбекистан

Гидролиз рисовой шелухи с целью извлечения биополимеров использован для воздействия на технологические и реологические свойства буровых растворов. Установлена зависимость выхода биополимеров от типа- и концентрации экстрагента.

Ключевые слова: полипропилен, стекловолокно, базальтовое волокно, модификация, температуры деформации, теплостойкость, термогравиметрический анализ.

YUVISH SUYUQLIKLARINING YUTILISHINI OLDINI OLISH VA BARTARAF ETISHDA GURUCH QOVIG'IDAN TIQIN HOSIL QILISHNI TARKIBINI ISHLAB CHIQISH

Anvar Abdirashidovich RAUPOV (raupov.a@gov.uz)

"Quduqlarni burg'ilashdagi asoratlarga qarshi kurash" Ilmiy markazi, O'zbekistan

Biopolimerlarning ajralib chiqish miqdori ekstrogent turi va tarkibiga bog'ligi aniqlandi. Burg'ilash erimtalari reologik va texnologik ko'rsatkichlariga ta'sirini bilish uchun guruch qovig'ini gidroliz qilinganda ajralib chiqqan biopolimerdan foydalanildi.

Kalit so'zlar: yopish xususiyatlari, biopolimer chiqishi, estrogen kontsentratsiyasi, tsementni agressiv suyuqliklardan himoya qilish.

Введение. В нефтегазовой промышленности стран СНГ используются более 100 наименований химических реагентов, разработанных учеными и специалистами химии полимеров. Эти полимерные реагенты применяются для стабилизации технологических параметров промысловых и тампонажных растворов. Следует отметить, что только для предупреждения и ликвидации поглощений промывочного раствора в процессе бурения и цементирования скважин в зависимости от характера и интенсивности поглощения используют около 10 наименований химических реагентов и более 50 инертных наполнителей. Отдельные наполнители наряду с высокой кольматирующей способностью пор и трещин породы положительно влияют на фильтрационные показатели и вязкости промывочных растворов. Это позволяет экономить дорогостоящие химические реагенты, ввозимые в нашу Республику из-за рубежа за валюту.

Современные представления о причинах поглощения буровых растворов базируются на горно-геологических и технико-технологических факторах. Отличительной чертой осложнений в виде поглощений различной интенсивности, прогнозируемых с высокой степенью вероятности в одноименных горизонтах, и мероприятиях по предупреждению и их ликвидации разработаны в достаточном количестве.

Следует отметить, что в США до 90% поглощений ликвидируются с применением инертных наполнителей.

В условиях АК «Узгеобурнефтегаз» также для закупорки пор и трещин в процессе бурения

скважин к буровому раствору добавляют различные инертные материалы: солому, лубяное волокно, хлопок, целлофан, асбест, деревянные опилки, рисовую шелуху и т.д.

Важными закупоривающими свойствами данных материалов считаются размеры, их форма, жесткость и удельный вес. Наиболее распространенные и применяемые в практике инертные материалы делятся на волокнистые, чешуйчатые и зернистые.

В последнее время эффективным средством предупреждения и ликвидации поглощений промывочных растворов является добавление в них рисовой шелухи (РШ). Выход РШ составляет от 16 до 25% от массы зерна и на высокомошных крупных и мукомольных предприятиях её получают до 3-5 тыс. тонн в год [1]. Рисовая шелуха не имеет кормовых достоинств, поэтому её химический состав мало исследован. Рисовая шелуха представляет собой легкие частицы эллиптической формы с осями, равными приблизительно 4-3 мм и толщиной 0,3-0,5 мм и отличается от известных в настоящее время наполнителей древесных опилок, резиновой крошки, подсолнечной лузги и т.д. водостойкостью и высокой прочностью, т.е. длительным сохранением размера и формы в водной среде в условиях высоких температур и давлений.

Опыт применения РШ как наполнителя утяжеленных буровых растворов в условиях Юго-Западного Узбекистана и Ферганской впадины [1] показал, что шелуха в процессе циркуляции при роторном бурении до температуры 130° С и давлении до 40 МПа практически не

TECHNOLOGY OF POLYMER AND COMPOSITE MATERIALS

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ORGANİK MODDALAR TEKNOLOGİYASI VA KİMYO

разрушается. В аналогичных условиях опилки, подсолнечная лузга и другие наполнители сильно набухают и разрушаются, не создавая прочного кольматационного экрана. Частицы шелухи отличаются шероховатой поверхностью, что обуславливает их хорошее прилипание к стенкам скважины, друг к другу и оказывает штукатурящее и крепящее действие на горные породы, слагающие стенки ствола скважин.

Необходимо отметить, что РШ обладает гидрофобной поверхностью и при добавлении её к буровым растворам на водной основе мало изменяет свойства, поэтому до настоящего времени РШ применялась как инертный наполнитель. Однако РШ в своем составе содержит биополимеры, которые при переходе в жидкую фазу бурового раствора оказывают на него облагораживающее действие, выражающееся в снижении вязкости и водоотдачи, усилении псевдопластичности. Кроме того, в отличие от полимеров акрилового ряда крахмальных реагентов модифицированная РШ при длительном хранении улучшает свои свойства вследствие увеличения со временем количества биополимеров, перешедших в экстракт и стабилизирующих буровой раствор.

В работе [2] изучен моносахаридный состав полисахаридных фракций, выделенных из РШ экстракцией различными водными растворами. Приведено содержание во фракциях РШ глюкозы, ксилозы, арабинозы, основные компоненты рамнозы, фруктозы, маннозы, галактозы. Однако в этой работе отсутствуют данные о содержании легко- и трудногидролизуемых полисахаридов, что затрудняет понимание химических процессов, протекающих при модифицировании экстракции, гидролизе рисовой шелухи с целью извлечения биополимеров, влияющих на технологические и реологические свойства буровых растворов.

По мнению автора [1] положительное влияние РШ на водоотдачу глинистых растворов обусловлено тем, что шелуха содержит пентозные полисахариды типа крахмала, частично переходящие в жидкую фазу глинистого раствора. Однако процентное соотношение тех или иных компонентов в составе экстракции различными водными растворами не изучено. Поэтому нами исследован химический состав фильтрата рисовой шелухи.

Учитывая вышеизложенные, нами изучено содержание легко- и трудногидролизуемых полисахаридов в рисовой шелухе, используемых для предупреждения поглощения промывочного раствора.

Объекты и методы исследования

Объектом являются высокопроницаемые поровые и трещиноватые отложения, встречающиеся в геологических разрезах нефтегазовых, урановых и золотоносных месторождениях Узбекистана.

Таблица 1
Химический состав рисовой шелухи

Химический состав РШ	% отн. сухого сырья
Влажность	7,6
Полисахариды холоцеллюлозы	49,4
в т.ч. гемицеллюлозы	17,6
целлюлозы	31,8
Лигнин	26,6
Зола	17,5
Азотистые вещества	3,1
Уроновые кислоты	3,4

Основным методом исследования является химический. При этом автор работы руководствовался методикой [2], созданной для изучения химического состава растений и позволяющей судить о содержании в нем легко- и трудногидролизуемых полисахаридов, лигнина, уроновых кислот и т.д.

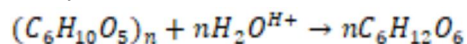
Также были использованы результаты экспериментальных исследований по изучению кольматирующей способности рисовой шелухи.

Результаты исследования химического состава рисовой шелухи приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что основную часть РШ составляет органические вещества, которые подразделяются на 2 части: углеводную и ароматическую.

Углеводная часть РШ, представляющая комплекс полисахаридов и называется холоцеллюлозой. Массовая доля холоцеллюлозы составляет в РШ 49,4%. В состав холоцеллюлозы входят основной компонент РШ целлюлоза – 31,8% и нецеллюлозные полисахариды – гемицеллюлозы (полиозы) – 17,6%. Холоцеллюлоза – гидролизуемая часть РШ. При полном гидролизе полисахариды превращаются в олиго- и моносахариды. По скорости гидролитической деструкции полисахариды подразделяются на легко- и трудногидролизуемые. Различная гидролизуемость обусловлена, главным образом, различиями в надмолекулярной структуре. К трудногидролизуемым полисахаридам относятся целлюлоза, как кристаллический полимер, небольшая часть целлюлозы (аморфная часть).

Целлюлоза – полисахарид, макромолекулы которого построены из остатков Д – глюкозы. Эмпирическая формула $C_6H_{10}O_5$. При гидролизе целлюлозы она полностью превращается в Д – глюкозу.



Целлюлоза – гомополисахарид, гетероцепной гомополимер, относящийся к полиацеталам. Это линейный стереорегулярный полярный полимер. По физической (надмолекулярной) структуре целлюлозу относят к кристаллическим (аморфно-кристаллическим) полимерам.

Гемицеллюлозы (полиозы) в отличие от целлюлозы легко гидролизуются разбавленными кислотами и щелочами, не растворимы в воде и

органических растворителях. Гемиллюлозы – гетерополимеры (гетерополисахариды), макромолекулы которых состоят из остатков различных моносахаридов – пентоз, гексоз и урановых кислот. Как и целлюлозы, гемиллюлозы – полярные гетероцепные полимеры, относящиеся к полиацеталам.

Ароматическая часть РШ – лигнин, в отличие от полисахаридов лигнин не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь ароматических полимеров родственного строения. Массовая доля лигнина в РШ составляет 26,6%. В лигнине отсутствует единый тип связи между мономерными звеньями, для него характерно многообразие связей. В пропановых цепях структурных единиц лигнина присутствуют различные функциональные группы (спиртовые, гидроксильные, карбонильные, карбоксильные). Поэтому любой лигнин является гетерополимером, строение которого лишено регулярности. Для перевода лигнина в раствор необходимо разрушение сетки полимерии (химическое растворение) с образованием её растворимых фрагментов. Лигнин растворяется в водных растворах щелочей при длительном воздействии и при нагревании, а в кислотах практически не растворим. Растворенный лигнин представляет собой полимеры с высокой степенью разветвленности.

Несомненно, большой интерес представляет исследование процесса щелочного и кислотного экстрагирования рисовой шелухи. Нами экстрагирование проводилось путем обработки навески рисовой шелухи гидромодами 1:3 6% растворами экстрагентов (NaOH, KOH, NaSiO₃, HCl, H₂SO₄) при температуре 100 °С в течение 3 часов. Затем рисовую шелуху отделяем от твердого остатка на воронке Бюхнера. Твердый остаток отмывали горячей водой до нейтральной реакции и высушивали при 105 °С до постоянного веса. С помощью твердого остатка определя-

ли при всех указанных экспозициях степень экстракции по выходу биополимеров в экстракте рисовой шелухи.

Результаты и обсуждение

Зависимость выхода биополимеров от типа и концентрации экстрагента представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, максимальный выход происходит при отработке рисовой шелухи щелочами. Очевидно щелочная экстракция (выщелачивание) наиболее эффективна. Это можно объяснить тем, что при кислотном воздействии растворению поддается только гемиллюлоза, а при щелочном – гемиллюлоза и лигнин.

Результаты исследования химического состава экстракта рисовой шелухи позволил определить оптимальное соотношение компонентов, рисовая шелуха:щелочь. Оптимальной концентрацией щелочи является 1,5-1,7% раствор, что соответствует соотношению рисовая шелуха: щелочь 1,2-3,3 : 1,0 % концентрация рисовой шелухи.

16% концентрация рисовой шелухи обусловлена получением наибольшей концентрации водорастворимых компонентов при сохранении возможности свободного механического перемешивания экстрагируемой массы.

Таким образом, кольтатирующий реагент (РШ- I) имеет следующий состав % масс: рисовая шелуха 16, гидроксид калия (натрия) – 4,8 – 6,4, остальное вода.

Исходя из того, что силикат натрия (калия) относится к классу гидролитических щелочей, нами исследована возможность щелочного экстрагирования рисовой шелухи водными растворами жидкого стекла. При этом предлагается увеличение относительного содержания полисиликатов в жидком стекле, т.е. часть щелочи, образующейся в результате гидролиза при экстракции, расходуется на извлечение из рисовой шелухи и, следовательно, степень гидролиза моносилкатов возрастает. Это усиливает крепящие свойства реагента и прочность кольтатирующего экрана.

Рецептура кольтатирующего реагента (РШ-II) % масс:

Рисовая шелуха 12, силикат натрия (калия) 7 – 10, остальное вода.

Технология приготовления кольтатирующих составов на основе рисовой шелухи заключается в следующем:

Для приготовления 1 м³ реагентов РШ-I; РШ-II расход компонентов составляет, кг:

- РШ-I рисовая шелуха – 160, Na OH (KOH) – 48-64, Остальное вода;
- РШ-II рисовая шелуха – 120, Na₂SiO₃ (K₂SiO₃) – 70-100, Остальное вода;

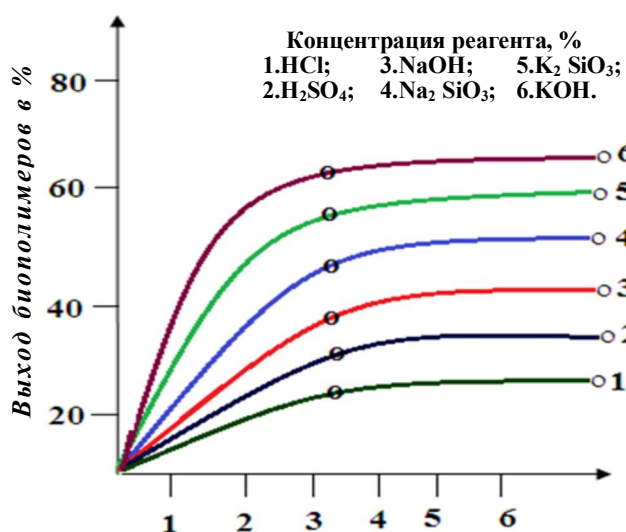


Рис. 1. Зависимость выхода биополимеров от типа и концентрации экстрагента.

Таблица 2

Влияние реагентов РШ-I и РШ-II на основные параметры утяжеленного бурового раствора

Состав раствора	Параметры бурового раствора				
	г, кг/м ³	Т, с.	СНС 1/10, дПа	Ф, м/30	рН
Исходный	2030	75	50/90	8	8
Исходный р-р +10% РШ-I (Na OH)	2020	63	38/80	6	9
Исходный р-р +10% РШ-I (KOH)	2020	59	40/85	6	9
Исходный р-р +10% РШ-II (Na ₂ SiO ₃)	2020	61	50/80	4	9

Для получения отмеченного выше состава готовят раствор щелочи, затем в него вводится рисовая шелуха в соотношении шелуха 1,2-3,3:1 при непрерывном перемешивании и нагревании до 100 °С в течение 2-3 часов. В случае использования в качестве щелочи агента гидроокиси калия температуру нагревания можно не превышать 43-50 °С т.к. в области этих температур ион K⁺ проявляет свойства отрицательной гидратации, что обуславливает высокую реакционную способность щелочи КОН.

В случае отсутствия на буровой подогрева рисовая шелуха замачивается в щелочи и выдерживается в течение двух суток до получения экстракта темно-коричневого цвета, что свидетельствует об окончании процесса экстрагирования.

Также нами исследовано влияние реагентов РШ-I и РШ-II на основные параметры утяжеленного бурового раствора. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, добавка к утяжеленному раствору до 10% РШ-I и РШ-II приводит к снижению вязкости с 75 до 61 с и незначительно снижает фильтрационные показатели утяжеленного бурового раствора.

Другой главной особенностью рисовой шелухи является ее кольматирующие способности поровых каналов и трещин пород.

Для изучения кольматирующего эффекта нами изготовлена экспериментальная установка, состоящая из четырех основных узлов:

- модель проницаемого участка ствола скважин;

- бак для раствора с мешалкой;
- газовый баллон;
- контрольно-измерительные приборы и вентиль.

В качестве модели проницаемого участка ствола скважин устанавливают самодельные (из абразивного песка) керны с различной водопроницаемостью.

В бак для раствора с перемешивающим приспособлением – мешалкой заливают исследуемые растворы, а затем добавляют рисовую шелуху.

С помощью газового баллона создают необходимое избыточное давление на керн через воду или промывочный раствор до 0,1 МПа.

Кольматирующий эффект устанавливается по количеству вытекающей жидкости через керны. Результаты исследования кольматирующей способности рисовой шелухи в поровом пространстве пласта представлены в табл. 3.

Для повышения эффективности экстрагирования рисовой шелухи, последнюю желательно измельчить в шаровой мельнице до линейных размеров не более 1,5 мм. Молотая шелуха меньше теряется в очистительных устройствах и лучше кольматирует поровое пространство керна благодаря расширению фракционного состава.

Ввод реагента в раствор в промысловых условиях осуществляется во время циркуляции бурового раствора через всасывающую линию буровых насосов либо непосредственно в желобах в течение одного-двух циклов циркуляции в зависимости от контроля дозирования.

Таблица 3

Степень кольматации рисовой шелухи в поровое пространство пласта

Тип раствора и процентное содержание экстракта рисовой шелухи	Интенсивность поглощения, м³/ч				Результаты по ликвидации поглощения
	1-4	5-9	10-14	15-19	
Вода					
5	+	--	--	--	При интенсивности поглощения до 5 м³/ч, эффект положительный
10	+	--	--	--	При интенсивности поглощения до 10 м³/ч, эффект положительный
15	+	+	--	--	Поглощение не ликвидировано полностью в последних 2-х случаях
Глинистый раствор					
5	+	--	--	--	Остаточная интенсивность имела в 3-х случаях
10	+	+	+	+	ликвидировано
15	+	+	+	+	Остаточная интенсивность не отмечена

Примечание: 1) глинистый раствор имел плотность 1,38 г/см³; вязкость 35 с по СПВ-5; СНС 1/10 - 2/34 г/см³; 2) избыточное давление, создаваемое промывочной жидкостью на искусственные образцы керна равно 0,1 МПа.

Выводы

Применение разработанных кольматирующих составов позволяет обеспечить:

- изоляцию проницаемых пластов порового и слабо трещинного типов с размерами каналов от 1 мкм до 3 мм.
- ослабление взаимодействия “пласт-скважина”, предупреждение поглощений и проявлений средней интенсивности;
- улучшение качества вскрытия продуктивных нефтегазоносных горизонтов, ускорение освоения скважин, обеспечение высокого дебита продуктивного пласта;

- увеличение стойкости горных пород на давление гидроразрыва;
- увеличение прочности пород в стенке ствола скважин;
- возможность бурения в равновесии и при отрицательных дифференциальных давлениях (депрессии);
- защиту цементного камня от агрессивных флюидов;
- снижение количества фильтрата бурового раствора на стенке ствола скважины, через глинистые корки;
- предупреждение затяжек и прихватов бурильного инструмента.

REFERENCES

1. Aminov A.M. *Promyvochnyy rastvor dlya bureniya skvazhin v pogloshchayushchikh otlozheniyakh* [Flushing solution for drilling wells in absorbing sediments]. *Izvestiya vuzov. Ser. Neft' i gaz*, 1976, no. 5, pp. 39-41.
2. Sharkov V.I., Kuybina N.I. *Kolichestvennyy khimicheskiy analiz rastitel'nogo syr'ya* [Quantitative chemical analysis of plant raw materials]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1968. 62 p.
3. Aminov A.M., Sultanmuratov SH.S., Makhamatkhozhayev D.R., Nazarbekova D.K. *Spravochnik po burovym rastvoram i tamponazhnoy kompozitsii* [Handbook of drilling fluids and grouting composition]. Tashkent, O'zbekiston faylasuflari milliy zhamiyat nashriyoti Publ., 2012. 323 p.